

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-212503

(P2002-212503A)

(43)公開日 平成14年7月31日(2002.7.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 09 D 183/04		C 09 D 183/04	4 D 0 7 5
B 05 D 3/02		B 05 D 3/02	Z 4 J 0 1 1
5/06	1 0 4	5/06	1 0 4 F 4 J 0 2 6
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 Y 4 J 0 3 8
C 08 F 2/44		C 08 F 2/44	C 5 F 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-6614(P2001-6614)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(22)出願日 平成13年1月15日(2001.1.15)

(72)発明者 八木橋 不二夫

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコーン電子材料  
技術研究所内

(72)発明者 岩淵 元亮

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコーン電子材料  
技術研究所内

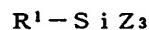
(74)代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 膜形成用組成物及びその製造方法、並びに多孔質膜の形成方法及び多孔質膜

(57)【要約】

で表される構造単位(T単位)を30~100モル%含  

$$R^1-Si(OH)Z'2$$
で表されるシラノール基を1個含有する構造単位(T-  
2単位)を30~80モル%含有し(但し、上記式中R  
<sup>1</sup>は置換又は非置換の一価炭化水素基を示し、ZはOH  
基、加水分解性基及びシロキサン残基から選ばれ、少な  
くとも1つはシロキサン残基を示し、Z'はシロキサン  
残基を示す。)、数平均分子量が100以上であるシラ  
ノール基含有シリコーン樹脂と、(B)アクリル酸エス  
テル、メタクリル酸エステル又はこれらの混合物を含む

【解決手段】 (A) 下記一般式(1)

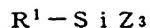
(1)

有し、かつこのT単位のうち、下記一般式(2)

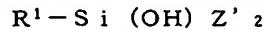
(2)

モノマーを重合してなる重合体とを含有することを特徴  
とするシリコーン含有膜形成用組成物。【効果】 本発明の組成物を用いることによって、多孔  
質で低誘電率でありながら、平坦で均一であると共に、  
誘電率が小さく、しかも機械的な強度も大きい、半導体  
デバイス製造に用いるとき層間絶縁膜として最適な膜を  
形成することが可能になる。

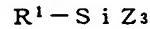
## 【特許請求の範囲】



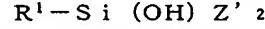
で表される構造単位（T単位）を30～100モル%含



で表されるシラノール基を1個含有する構造単位（T-2単位）を30～80モル%含有し（但し、上記式中R<sup>1</sup>は置換又は非置換の一価炭化水素基を示し、ZはOH基、加水分解性基及びシロキサン残基から選ばれ、少なくとも1つはシロキサン残基を示し、Z'はシロキサン残基を示す。）、数平均分子量が100以上であるシラ



で表される構造単位（T単位）を30～100モル%含



で表されるシラノール基を1個含有する構造単位（T-2単位）を30～80モル%含有し（但し、上記式中R<sup>1</sup>は置換又は非置換の一価炭化水素基を示し、ZはOH基、加水分解性基及びシロキサン残基から選ばれ、少なくとも1つはシロキサン残基を示し、Z'はシロキサン残基を示す。）、数平均分子量が100以上であるシラノール基含有シリコーン樹脂の溶媒中溶液と、（B）アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル又はこれらの混合物からなる重合用モノマー又はこれらのオリゴマーを混合し、ラジカル重合用触媒で重合させる工程を含むことを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2記載の組成物を基板に塗布し、形成された膜を（B）成分の分解温度以上の温度で加熱することを特徴とする多孔質膜の形成方法。

【請求項4】 請求項3記載の方法によって得られた多孔質膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械的強度に優れた多孔質膜を形成し得る膜形成用組成物及びその製造方法、並びに多孔質膜の形成方法及び形成された多孔質膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 半導体集積回路の高集積化の進展に伴い、金属配線間の寄生容量である配線間容量の増加に起因する配線遅延時間の増大が半導体集積回路の高性能化の妨げになっている。配線遅延時間は金属配線の抵抗と配線間容量の積に比例するいわゆるRC遅延と呼ばれるものである。

【0003】 従って配線遅延時間を小さくするために、金属配線の抵抗を小さくするか又は配線間容量を小さくすることが必要である。

【0004】 配線間容量を低下させることで半導体デバイスはより高集積化しても配線遅延を引き起こさないため、高速化が可能になり、更に消費電力も小さく抑えることが可能になる。

## 【請求項1】 （A）下記一般式（1）

(1)

有し、かつこのT単位のうち、下記一般式（2）

(2)

ノール基含有シリコーン樹脂と、（B）アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル又はこれらの混合物を含むモノマーを重合してなる重合体とを含有することを特徴とするシリコーン含有膜形成用組成物。

## 【請求項2】 （A）下記一般式（1）

(1)

有し、かつこのT単位のうち、下記一般式（2）

(2)

【0005】 配線間容量を小さくする方法としては、金属配線同士の間に形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが考えられ、比誘電率の低い絶縁膜としては、従来のシリコン酸化膜に代えて多孔質膜が検討されている。比誘電率2.0以下を達成可能な膜で実用的なものとしては多孔質膜がほとんど唯一の膜といえ、そこで種々の多孔質膜の形成方法が提案されている。

【0006】 第一の多孔質膜の形成方法としては、熱的に不安定な有機成分を含むシロキサンポリマーの前駆体溶液を合成した後、その前駆体溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成し、その後熱処理を行って有機成分を分解、揮発させることによって、揮発した成分の後に多数の細孔を形成させるという方法がある。

【0007】 第二の多孔質の形成方法としては、シリカゾル溶液を基板上に塗布するかCVD法を行うことによってウェットゲルを形成した後、このウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を制御することにより、体積収縮を抑制しながらシリカゾルの縮合反応を行わせ、多孔質を形成する方法が知られている。

【0008】 第三の多孔質膜の形成方法としては、シリカ微粒子の溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成した後、塗布膜を焼き固めることによって、シリカ微粒子同士の間に多数の細孔を形成する方法が知られている。

【0009】 更に第四の方法として、特開2000-38509号公報には、（A）R<sup>1</sup>nSi(OR<sup>2</sup>)<sub>4-n</sub>（R<sup>1</sup>は一価の有機基で、nは0～2の整数）、（B）金属キレート化合物、（C）アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル又はいずれか一方を含むモノマーを重合してなる重合体を含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物に関する提案がなされている。

【010】 しかしながら、これらの方法にはそれぞれ大きな欠点がある。即ち、第一の多孔質の形成方法は、シロキサンポリマーの前駆体溶液を合成する必要があるのでコストが高くなるという問題があると共に、前駆体溶液を塗布して塗布膜を形成するため、塗布膜中に残留するシラノール基の量が多くなるので、後に行われる熱処理工程において水分などが蒸発する脱ガス現象及び多

孔質膜の吸湿に起因する膜質の劣化などの問題がある。

【0011】また、第二の多孔質膜の形成方法は、ウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を制御するために特殊な塗布装置が必要になるので、コストが高くなるという問題があると共に、細孔の表面に多数のシラノールが残留し、そのままで吸湿性が高く膜質の著しい劣化が生じるため、表面のシラノールをシリル化する必要があるので、工程が複雑になるという問題もある。なお、ウェットゲルをCVD法により形成する場合には、半導体プロセスで通常用いられているプラズマCVD装置とは異なる特殊なCVD装置が必要になるので、やはりコストが高くなる。

【0012】第三の多孔質膜の形成方法は、シリカ微粒子同士の間に形成される細孔の径は、幾何学的に堆積されるシリカ微粒子の堆積構造により決定されるため、細孔の径が非常に大きくなってしまうので、多孔質膜の比誘電率を2以下にすることが困難であるという問題がある。

【0013】第四の場合、(A)、(B)、(C)の三成分中(B)成分の金属キレート化合物は、(A)、(C)成分の相溶性を向上させ、硬化後の塗膜の厚さを均一にするために必要な成分であり必須であるが、成分を複雑化し、製造プロセスを複雑化し、コストも上昇させる要因となり好ましくない。即ち、キレート成分無しで均一な溶液が形成でき、その硬化後の塗膜も平坦であるような材料の開発が望まれている。

【0014】本発明は、前記の諸問題を一挙に解決し、簡単な工程かつ低コストで、比誘電率が2.0以下である多孔質膜を形成できる膜形成用組成物及びその製造方法、並びに多孔質膜の形成方法及び多孔質膜を提供することを目的とする。



で表される構造単位(T単位)を30~100モル%含  

$$R^1-Si(OH)Z'_2$$

で表されるシラノール基を1個含有する構造単位(T-2単位)を30~80モル%含有し(但し、上記式中R<sup>1</sup>は置換又は非置換の一価炭化水素基を示し、ZはOH基、加水分解性基及びシロキサン残基から選ばれ、少なくとも1つはシロキサン残基を示し、Z'はシロキサン残基を示す)、数平均分子量が100以上であるシラノール基含有シリコーン樹脂を用いた場合、アクリル重合体との混合系において、極めて均一な溶液が形成され、かつこの溶液は塗布し加熱硬化した後も、斑状になつたり、白化したり、ストリエーションを引き起こしたりしない、均一で平坦な被膜を形成できることを見出した。

【0020】更に、このようにして形成された被膜をアクリル樹脂成分が分解する温度で加熱した場合、シリコーン樹脂成分の硬化が進行すると同時にアクリル樹脂成分は分解し、その分解生成物が蒸発し、膜中に空隙が生

### 【0015】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、従来の検討からシリコーン成分は通常、アクリル樹脂との相溶性が低く、そのままでは均一に混合することは困難であるという知見を有していた。

【0016】更に、本発明者らの検討によれば、このような混合溶液の場合、外観上は透明で均一な溶液であっても、幾分でも相溶性が不十分であると、スピンドル塗布した薄膜が白化したり、筋状のストリエーションが激しく生成したりする。従って、本発明にかかる用途に用いるためには、複合材料の場合非常に高度な材料間の相溶性が要求される。

【0017】シリコーン樹脂とアクリル重合体の混合系の場合、従来はシリコーン樹脂成分とアクリル樹脂成分のみで均一な溶液を調整することはできず、例えば特開2000-38509号公報の方法においては、シリコーン成分とアクリル成分のほかに金属キレート化合物が必須成分として挙げられている。明確な記載はないが、このキレート成分はシリコーン樹脂、アクリル樹脂両成分と反応させることができるとあることから判断して、キレート成分を仲立ちとすることによって初めて均一な溶液の形成が可能であると考えられる。

【0018】この問題を解決するために用いているキレート成分としてはチタン、ジルコニウム、アルミニウム、スズ、アンチモン、タンタル、鉛などが実例として挙げられているが、このような成分は、本材料を半導体デバイスに用いた場合、予想外の問題を引き起こす危険性があるほか、吸湿性や膜の劣化などを引き起こすことも懸念される。

【0019】本発明者らは、この問題をシリコーン成分の構造を制御すること、具体的には下記一般式(1)

(1)

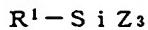
有し、かつこのT単位のうち、下記一般式(2)

(2)

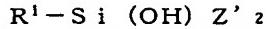
じ結局多孔質膜となることを見出すと共に、その比誘電率を測定した結果、このような膜はシリコーン樹脂本来の比誘電率よりも遙かに小さな値を示し、アクリル樹脂成分の含有量の異なる組成物を調整することによって1.2~2.7程度の任意の値の誘電率を持つ被膜を形成できることを見出し、本発明を完成した。

【0021】従って、本発明は、(A)上記シリコーン樹脂と、(B)アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル又はこれらの混合物を含むモノマーを重合してなる重合体とを含有することを特徴とするシリコーン含有膜形成用組成物、及び上記シリコーン樹脂の溶媒中溶液と、(B)アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル又はこれらの混合物からなる重合用モノマー又はこれらのオリゴマーを混合し、ラジカル重合用触媒で重合させる工程を含むことを特徴とする上記膜形成用組成物の製造方法、並びに上記組成物を基板に塗布し、形成された

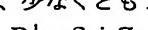
膜を（B）成分の分解温度以上の温度で加熱することを特徴とする多孔質膜の形成方法、及びこの方法によって得られた多孔質膜を提供する。



で表される構造単位（T単位）を30～100モル%、好ましくは60～100モル%含有し、かつこのT単位

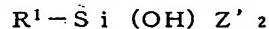


で表されるシラノール基を1個含有する構造単位（T-2単位）を30～80モル%、好ましくは40～70モル%含有し（但し、上記式中R<sup>1</sup>は置換又は非置換の一価炭化水素基を示し、ZはOH基、加水分解性基及びシロキサン残基から選ばれ、少なくとも1つはシロキサン



で表される本シリコーン樹脂を構成する構造単位中、R<sup>1</sup>の一価炭化水素基としては、炭素数1～12のものが好ましく、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基等や、これらの水素原子の一部又は全部がフッ素原子等のハログン原子、グリシジル基やグリシジルオキシ基等のエポキシ含有基で置換された基を挙げることができる。具体的にアルキル基、アリール基、グリシジル基を実例として挙げることができ、ここでアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも分岐してもよく、更に水素原子がフッ素原子で置換されてもよい。アリール基としてはフェニル基、ナフチル基などを挙げができる。

【0024】更に、Zは、OH基、加水分解性基又はシロキサン残基を表し、加水分解性基の具体例としては、



で表されるシラノール基を1個含有する構造単位（T-2単位）を30～80モル%含有する。ここにおいて、R<sup>1</sup>は上記と同様に定義され、Z'はシロキサン残基である。

【0026】なお、上記シリコーン樹脂は、上記式（1）のR<sup>1</sup>-S<sub>i</sub>Z<sub>3</sub>以外の基として、R<sup>13</sup>-S<sub>i</sub>Z（M単位）、R<sup>12</sup>-S<sub>i</sub>Z<sub>2</sub>（D単位）、S<sub>i</sub>Z<sub>4</sub>（Q単位）を含んでもよい。この場合、M単位は0～30モル%、特に0～10モル%、D単位は0～50モル%、特に0～20モル%、Q単位は0～30モル%、特に0～10モル%の含有量とすることができる。但し、M単位、D単位、Q単位のZの少なくとも1つはシロキサン残基である。

【0027】次に、本発明で適用されるシラノール基含有シリコーン樹脂の分子量について述べると、塗布し、均一な膜を形成しようとした場合、シリコーン樹脂は一定以上の分子量を有していることが均一な膜を形成する上で望ましい。この点から、本発明においては数平均分子量が100以上のシリコーン樹脂を使用することが必要である。100未満では適度な構造性が確保できない

【0022】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる（A）のシリコーン樹脂成分は以下のように定義される。下記一般式（1）

（1）

のうち、下記一般式（2）

（2）

残基を示し、Z'はシロキサン残基を示す。）、数平均分子量が100以上であるシラノール基含有シリコーン樹脂である。

【0023】ここにおいて、下記一般式（1）

（1）

メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基等のアルコキシ基、ビニロキシ基、2-ブロペノキシ基等のアルケノキシ基、フェノキシ基、アセトキシ基等のアシロキシ基、ブタノキシム基等のオキシム基、アミノ基などを挙げることができる。これらの中でアルコキシ基が好ましく、特に加水分解・縮合時の制御のし易さから、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基を用いるのが好ましい。また、シロキサン残基は、酸素原子を介して隣接する珪素原子に結合し、シロキサン結合を形成している置換基のことを意味し、-O-（S<sub>i</sub>≡）となっているが、酸素原子が隣接する珪素原子と共有するためO<sub>1/2</sub>と表すことができる。

【0025】更にこのシリコーン樹脂中には下記一般式（2）

（2）

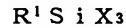
ため均一な膜の形成が困難であり、また保存安定性も劣る。好ましくは、数平均分子量は500～100000、特に好ましくは1000～5000である。

【0028】本発明に適用可能なシリコーン樹脂は、上記条件を満たしていると同時に、シラノール基を一定量以上含有していることが好ましく、シリコーン樹脂中5重量%以上、特に6～20重量%含有しているのが好ましい。シラノール基含有量が少なすぎると架橋に寄与するシラノール基の絶対量が不足するため、硬化被膜の硬度が低下する場合が生じる。

【0029】上記条件を満たしていれば、シリコーン樹脂はいかなる方法で製造してもよい。具体的な製造方法を以下に述べる。

【0030】製造するための原料としては、加水分解性基としてアルコキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、ハログン原子、アミノ基、オキシム基等の官能基を有するシラン化合物、或いはその部分加水分解・縮合物を使用することができる。加水分解反応の制御のし易さ、或いは加水分解副生成物の処理のし易さ、及び経済的観点から、加水分解性基としては、アルコキシ基或

いはクロル原子、特にアルコキシ基を採用するのがよい。クロル原子を用いる場合は、クロル原子を完全に加水分解させ、シリコーン樹脂中に塩素原子を残さないようにすることが好ましい。また、加水分解性基の数は、珪素原子1個あたり1個、2個、3個又は4個含有し、上記条件を満たす有機置換基R<sup>1</sup>を有するシラン化合物であればいかなるものも使用可能であるが、加水分解性基Xの数が3、即ち



で示される加水分解性シラン化合物を全加水分解性シラン化合物中の30~100モル%、特に50~100モル%を使用する。なお、他の加水分解性シラン化合物としては、S<sub>i</sub>X<sub>4</sub>、R<sup>1</sup><sub>2</sub>S<sub>i</sub>X<sub>2</sub>、R<sup>1</sup><sub>3</sub>S<sub>i</sub>Xを用いることができる。

【0031】具体的には、テトラクロルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブロキシシラン等の4官能シラン（加水分解性基4個）：S<sub>i</sub>X<sub>4</sub>、メチルトリクロルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリプトキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリクロルシラン、ブチルトリクロルシラン、ブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリクロルシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリクロルシラン、デシルトリメトキシシラン、フェニルトリクロルシラン、フェニルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリクロルシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン等の3官能シラン（加水分解性基3個）：R<sup>1</sup>S<sub>i</sub>X<sub>3</sub>、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジブロキシシラン、ジメチルジイソプロペノキシシラン、プロピルメチルジクロルシラン、プロピルメチルジメトキシシラン、ヘキシルメチルジクロルシラン、ヘキシルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジメトキシシラン等の2官能シラン（加水分解性基2個）：R<sup>1</sup><sub>2</sub>S<sub>i</sub>X<sub>2</sub>、トリメチルクロルシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルイソプロペノキシシラン、ジメチルフェニルクロルシラン等の1官能シラン（加水分解性基1個）：R<sup>1</sup><sub>3</sub>S<sub>i</sub>X、及び有機官能基を有するいわゆるシランカップリング剤、例えばビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、5-ヘキセニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、4-ビニルフェニルトリメトキシシラン、3-(4-ビニルフェニル)プロ

ピルトリメトキシシラン、4-ビニルフェニルメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカブトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカブトプロピルトリエトキシシラン、ビニルメチルジクロルシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカブトプロピルメチルジエトキシシラン、及びこれらの部分加水分解物などが使用可能なシラン化合物の例として挙げられる。

【0032】操作性、副生物の留去のし易さから、アルコキシシラン、特にメトキシシラン或いはエトキシシランを使用するのがより好ましい。なお、使用可能な有機珪素化合物は上記のものに限定されるものではない。更にこれらのシラン化合物の1種又は2種以上の混合物を使用してもよい。

【0033】本発明に係るシラノール基含有シリコーン樹脂は、上記加水分解性シラン化合物を水溶液中で加水分解することにより得られる点に最大の特徴がある。実質的に有機溶剤をほとんど含有しない親水性条件で加水分解を実施すると、本発明を特徴付けるT-2単位を多量に含有する構造性を有する特異なシリコーン樹脂が得られる。このシリコーン樹脂は、以下の各工程を経て調製される。

【0034】まず、第一段階は、前述した各種加水分解性有機シラン化合物をpH1~7の水溶液中で加水分解・縮合する過程である。加水分解に使用する水の量は、上記の諸条件を満足する組成に配合したシラン化合物或いはその混合物100重量部に対して50~5000重量部使用するのがよい。50重量部未満では反応系内の水量が少ないため、前述したシラノール基の反応性の制御が難しく、構造性の付与が不可能な場合が生じる。また、5000重量部を超過すると原料のシラン濃度が低すぎ、縮合反応が遅くなってしまう場合がある。

【0035】加水分解は、水溶液にシラン化合物を加え、攪拌することにより行う。加水分解、特に初期の加水分解を促進させるために、加水分解用触媒を添加してもよい。加水分解用触媒は、シラン化合物を添加する前に水溶液に添加してもよいし、シラン化合物を分散させた後の分散液に添加してもよい。加水分解用触媒としては、従来公知の触媒を使用することができ、添加した水溶液がpH1~7の酸性を示すものを適用するのがよい。特に、酸性のハロゲン化水素、カルボン酸、スルフ

オン酸、酸性或いは弱酸性の無機塩、イオン交換樹脂等の固体酸などが好ましい。具体例としては、フッ化水素酸、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、酢酸、マレイン酸、トリフルオロ酢酸に代表される有機酸、メタンスルфон酸、パラトルエンスルфон酸、トリフルオロメタンスルfonyl酸などのスルfonyl酸類及び表面にスルfonyl酸基又はカルボン酸基を有するカチオン交換樹脂等が挙げられる。

【0036】加水分解用触媒を使用する場合、その添加量は珪素原子上の加水分解性基1モルに対して0.001～10モル%の範囲であることが好ましい。pH1未満の強酸性条件下、或いはpH7を超えるアルカリ性条件下では、シラノール基が極めて不安定になりやすい。より好ましくは、使用する水溶液のpHが2～6である。水量は加水分解性基の量に対して大過剰であるため、加水分解は完全に進行する。この条件下で室温乃至加熱下攪拌することにより、容易にシラノール基同士の縮合が進行する。

【0037】この段階では、系内には加水分解副生成物が存在するため、シラノール基含有シリコーン樹脂の前駆体であるシラン反応混合物は、溶液中に溶解して存在する。

【0038】第二段階は、この反応混合物を含む溶液から加水分解副生成物を系外に除去し、主としてシラノール基含有シリコーン樹脂と水を含有する系にする過程である。

【0039】即ち、第一の過程で得られたシラン反応混合物を含有する溶液を、常圧下80℃以下、好ましくは30～70℃程度の温度条件下で加熱するか、或いは室温～80℃、好ましくは室温～70℃の温度下、20mmHg～常圧に減圧することにより、アルコール等の加水分解副生成物を留去し、実質的にシラノール基含有シリコーン樹脂と水からなる系に変換する。この過程において、シリコーン樹脂の縮合度は更に進行する。

【0040】第一段階である程度加水分解縮合したシリコーン樹脂は、縮合の更なる進行に伴い高分子化し、徐々に親水性を失う。同時に、シリコーン樹脂が溶存する外部環境も大部分が水となってくる。

【0041】加水分解副生成物を、その生成量の30～100%を除去することによりシラノール基含有シリコーン樹脂は溶液中にもはや溶解できなくなり、溶液は微濁乃至白濁した状態となる。副生成物の50～100%が除去されると、シリコーン樹脂は水層に不溶となり、静置することにより沈降する。

【0042】このようにして水層から分離したシリコーン樹脂は、それ自体を取り出すことも可能であるが、水と均一に相溶しない有機溶媒を添加し、溶液として水層から分離することも可能である。このような有機溶媒としてはジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、

酢酸イソブチル、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

【0043】本発明に用いられるシリコーン樹脂はこのようにして製造することが可能であるが、先に定義した範囲であればいかなる製造法によるものであっても用いることができ、製造法によって限定されるものではない。

【0044】次に、(B)成分であるアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル又はこれらの混合物を含むモノマーを重合してなる重合体について説明する。

【0045】本発明における重合体を構成するアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとしては、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルコキシアルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステルなどを挙げることができる。

【0046】アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ベンチル、アクリル酸ヘキシルなどの炭素数1～6のアルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ベンチル、メタクリル酸ヘキシルなどの炭素数1～6のアルキルエステル、アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、アクリル酸メトキシメチル、アクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、メタクリル酸メトキシメチル、メタクリル酸エトキシエチルなどを挙げることができる。

【0047】これらの中でも、メタクリル酸アルキルエステルを使用することが好ましく、特にメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチルなどを使用することができる。

【0048】本発明において、アクリル系重合体は、上記モノマーにアルコキシシリル基を有するモノマーを共重合してなることが好ましい。アルコキシシリル基を有するモノマーとしては、アクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル、アクリル酸3-(トリエトキシシリル)プロピル、アクリル酸3-[トリ(メトキシエトキシ)シリル]プロピル、アクリル酸3-(メチルジメトキシシリル)プロピル、アクリル酸3-(メチルジエトキシシリル)プロピル、メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル、メタクリル酸3-(トリエトキシシリル)プロピル、メタクリル酸3-[トリ(メトキシエトキシ)シリル]プロピル、メタクリル酸3-(メチルジメトキシシリル)プロピル、メタクリル酸3-(メチルジエトキシシリル)プロピルなどを挙げることがで

40  
40  
50

きる。

【0049】アルコキシシリル基を有するモノマーはアクリル系重合体を構成する全モノマーに0.5~1.0モル%、特に1~7モル%の割合であることが好ましい。

【0050】本発明においてアクリル系重合体は、上記アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及びアルコキシシリル基を有するモノマー以外のラジカル重合性モノマーを40モル%以下共重合していくてもよい。ラジカル重合性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル、メチルビニルケトンなどの不飽和ケトン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族化合物などを挙げることができる。

【0051】本発明において、アクリル系重合体のポリスチレン換算数平均分子量は好ましくは1000~10000、特に好ましくは1000~20000である。(A)成分と(B)成分の配合割合は重量比で5:95~95:5、特に10:90~80:20である。

【0052】このようなアクリル酸系重合体は、シリコーン樹脂成分と混合し、下記溶媒に混合した状態で重合反応を行い、本発明にかかる組成物とすることも可能である。このような方法で製造した場合、シリコーン樹脂の存在下モノマーが重合するため、両樹脂が相互貫入網目構造(IPN)を形成する。その結果、一般には相互溶解性に劣るメチル系シリコーン樹脂とアクリル酸系重合体の混合物であっても、全く透明で、塗布後も分離したり斑になつたりしない、従来のシリコーン樹脂とアクリル樹脂を混合した場合に比べて遙かに均一性の高い溶液が得られる。

【0053】本発明にかかる塗布液はシリコーン樹脂とアクリル重合体を溶解する溶媒に溶解した状態で用いられる。ここで用いられる溶媒としては通常の塗布溶媒であればどんなものであっても用いることができるが、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、乳酸エチル、シクロヘキサン、ジグライム、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、アニソールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0054】この溶液には塗布した場合の平坦性を向上させるために界面活性剤を添加することも可能である。

【0055】本発明の多孔質膜形成用組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで、本発明の組成物を塗布することができる基板としては半導体、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられ、塗布方法としては通常の半導体デバイス製造で用いられる方法であればどんな方法でも用いることができるが、例えばスピンドルコート、ディップティング、ローラープレードなどが挙げられる。ここで、

形成する塗膜の厚さは、層間絶縁膜の場合で通常0.2~20μmである。次いで、形成された塗膜を加熱するが、これは通常プリペークと呼ばれる工程で塗布液中の溶媒を蒸発させ、塗膜の形状を固定化すること目的とする。このときの加熱温度は塗布液中の溶媒を蒸発させるのに十分な温度が用いられる。

【0056】このようにして形成した膜を、(A)成分が硬化し、かつ(B)成分が分解蒸発するのに十分な温度に加熱することによって細孔を有する硬化膜を形成することができる。

【0057】この加熱方法としては、300~500°Cの温度で加熱することが好ましく、これによって本組成物の場合細孔を有する多孔質膜となる。加熱時間は1分~2時間程度であるが、より好ましくは5分~1時間である。加熱温度が低すぎると、(A)成分の硬化と(B)成分の分解蒸発が進行せず、硬化不十分で機械的強度が小さな膜しか形成できず、また高すぎる温度は、(A)成分の過剰な分解をもたらしやはり膜強度の低下をもたらすと共に、半導体デバイス製造プロセスに適合しないことがあり、350~450°Cの温度がより好ましい。

【0058】この加熱の時の雰囲気としては大気中で行った場合と不活性ガス雰囲気で行った場合、膜の細孔の分布及び機械的強度に差異が生じるが、これを制御することで膜物性の制御が可能であり、どのようなものであっても用いることができ、限定されない。

【0059】不活性ガスとしては窒素ガス、アルゴンガスなどを挙げることができる。本発明において、不活性ガスは酸素濃度が例えば5ppm以下の値となるように使用することが好ましく、このように不活性ガス中で加熱することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。

【0060】また、本発明の膜の製造方法において、減圧状態で多孔質膜形成用組成物を加熱(反応)することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。

【0061】本発明の組成物を本発明の方法によって加熱して得られた膜は、通常100nm以下の細孔を有し、空隙率は5~70%である。また膜の誘電率は、通常、2.7~1.2、好ましくは2.5~1.2、より好ましくは2.2~1.2である。従って、本発明の膜は、絶縁膜として好適であり、特に高集積回路の層間絶縁膜に適している。

【0062】

【実施例】以下、製造例と実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0063】【製造例1】2リットルのフラスコにメチルトリメトキシラン408g(3.0モル)を仕込み、窒素雰囲気下、0°Cで水800gを加えてよく混合

した。ここに、氷冷下、0.05Nの塩酸水溶液216gを40分間かけて滴下し、加水分解反応を行った。滴下終了後、10℃以下で1時間攪拌し、更に室温で3時間攪拌して、加水分解反応を完結させた。次いで、加水分解で生成したメタノール及び水を70℃×60Torの条件下で1時間減圧留去し、1136gの溶液を得た。溶液は白濁しており、一昼夜静置すると2層に分離し、水に不溶となったシリコーン樹脂は沈降した。この白濁溶液にメチルイソブチルケトン200gを加えよく攪拌した後、静置し水層から分離した。これによって溶液398gが得られた。このシラノール基含有シリコーン樹脂の<sup>29</sup>NMR分析を行ったところ、T単位が100モル%であり、そのうちT-1単位を2モル%、T-2単位を42モル%、T-3単位を56モル%含んでおり、このシリコーン樹脂の数平均分子量は1800であった。

但し、T-1単位：CH<sub>3</sub>S i (OH)<sub>2</sub>Z'

T-2単位：CH<sub>3</sub>S i (OH) Z'<sub>2</sub>

T-3単位：CH<sub>3</sub>S i Z'<sub>3</sub>

【0064】〔製造例2〕2リットルのフラスコにメチルトリメトキシシラン367g及びジメチルジメトキシシラン41gを仕込んだほかは製造例1と同様に反応を行ったところ、メチルイソブチルケトン溶液として412gが得られた。GPCによるポリスチレン換算数平均分子量は2100であった。得られたシリコーン樹脂は、T単位が89モル%、D単位が11モル%であり、T単位のうちT-1単位が4モル%、T-2単位が40モル%、T-3単位が56モル%であった（なお、T-1～T-3単位は上記と同じ）。

【0065】〔製造例3〕100mlフラスコにメタクリル酸エチル17.95g、メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル2.05g、AIBN0.33g、2-メルカプトエタノール0.20g及び3-メトキシメチルプロピオネート30gを入れ、溶解させた。系内を窒素ガスで置換したのち、80℃のオイルバスで加熱しながら7時間攪拌すると粘稠なポリマー溶液が得られた。GPCでポリスチレン換算の平均分子量を測定すると、数平均分子量が5200であった。

【0066】〔製造例4〕100mlフラスコにメタク

リル酸イソブチル19.0g、メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル1.0g、AIBN0.33g、2-メルカプトエタノール0.20g及びメチルイソブチルケトン30gを入れ、溶解させた。系内を窒素ガスで置膜したのち、80℃のオイルバスで加熱しながら7時間攪拌すると粘稠なポリマー溶液が得られた。GPCでポリスチレン換算の平均分子量を測定すると、数平均分子量が52000であった。

【0067】〔製造例5〕2リットルフラスコに製造例1の溶液498g、メタクリル酸メチル(MMA)37.8g及びアクリル酸ブチル(BA)16.2g、メタクリル酸3-(トリエトキシシリル)プロピル1.0gを加え、よく攪拌した後、系内を窒素置換した。これを加熱して95℃にし、AIBN1gの10mlメチルイソブチルケトン溶液を2時間かけて添加した。反応液を更に3時間同温度に保つと粘稠な溶液が得られた。GPCでポリスチレン換算の平均分子量を測定したところ、数平均分子量は7890、重量平均分子量は14300であった。

【0068】〔製造例6〕2リットルフラスコに製造例2のシリコーン樹脂500g、メタクリル酸エチル37.8g及びアクリル酸ヘキシル16.2g、メタクリル酸3-(メチルジエトキシシリル)プロピル1gを仕込み、製造例5と同様に反応を行った。生成物のポリスチレン換算の平均分子量は19500であった。

【0069】〔実施例、比較例〕表1に示す成分の塗布膜溶液をスピンドルコートした膜を熱処理して多孔質膜とし、その評価を行った。塗布溶液は、必要に応じてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、不揮発残分30～40%の溶液とし、スピンドルコートした。このときの回転数は1500～3000回転で60秒間とした。塗布後、100℃、60秒間のプリベークを行い、その後大気中で400℃、60分間、オーブン中で加熱した。周波数100kHzで横河・ヒューレットパッカード(株)製HP16451B電極及びHP4284AプレシジョンLCRメータを用いて当該塗膜の誘電率を測定した。結果を表1に示す。

【0070】

【表1】

	(A)成分	(B)成分	混合比 (重量比)	平坦性	屈折率	誘電率
比較例 1	製造例 1	—	100:0	○	1.383	2.6
実施例 1	製造例 1	製造例 3	72:28	○	1.303	2.2
実施例 2	製造例 1	製造例 3	43:57	○	1.267	1.8
実施例 3	製造例 6	—	—	○	1.265	1.9
実施例 4	製造例 1	製造例 4	43:57	○	1.265	1.8
実施例 5	製造例 1	製造例 5	43:57	○	1.266	1.9
実施例 6	製造例 2	製造例 3	43:57	○	1.265	1.9

(注) 平坦性: ○良好、×不良

【0071】

【発明の効果】本発明の組成物を用いることによって、多孔質で低誘電率でありながら、平坦で均一であると共に

に、誘電率が小さく、しかも機械的な強度も大きい、半導体デバイス製造に用いるとき層間絶縁膜として最適な膜を形成することが可能になる。

フロントページの続き

(51) Int.C1. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク* (参考)
C 0 8 F 283/12		C 0 8 F 283/12	
C 0 9 D 133/06		C 0 9 D 133/06	
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C
21/316		21/316	G

(72) 発明者 山本 昭	F ターム(参考)
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10	4D075 BB28Z BB93Z CA03 CA13
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料	CA23 CA48 CB21 DA06 DB01
技術研究所内	DB13 DB14 DC19 DC21 EA07
	EB22 EB43 EB52 EB56
	4J011 PA99
	4J026 AB44 BA27
	4J038 CG141 CG142 CH031 CH032
	DB221 DB222 DL051 DL052
	DL071 DL072 DL081 DL082
	LA02 NA21 PA19 PB09
	5F058 AA10 AC03 AF04 AG01 AH02
	BA20 BF27 BF46 BH01 BJ02